

Title: Pulping technology without discharge of concentrated black liquid and process for reclaiming its black liquid

Application Number:	99115265	Application Date:	1999.02.23
Publication Number:	1264771	Publication Date:	2000.08.30
Approval Pub. Date:		Granted Pub. Date:	
International Classification:	D21C 11/00		
Applicant(s) Name:	Zeng Zhaoxiang		
Address:	(410205)		
Inventor(s) Name:	Zeng Zhaoxiang		
Attorney & Agent:			

Abstract

A pulping technology without discharge of concentrated black liquid and a process for reclaim the black liquid are disclosed. It features that the traditional technological condition for pulp digestion is such weakened that alkali dosae is reduced to 3-5% and the temp is lowered to 100 deg.C and after digested, the grass material is mechanical broken for fully separation of cellulose and lignin from carbonhydrate to obtain qualified pulp. All the black liquid is reclaimed. Th e lignin can be physicochemically separated from concentrated black liquid and the filtrate can be added with chemical and then pumped back to digister.

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99115265.4

[43]公开日 2000年8月30日

[11]公开号 CN 1264771A

[22]申请日 1999.2.23 [21]申请号 99115265.4

[71]申请人 曾兆祥

地址 410205 湖南省长沙市望城坡经济开发区燕
山村1号祥光环境技术研究所

[72]发明人 曾兆祥

权利要求书1页 说明书10页 附图页数0页

[54]发明名称 一种不排放浓黑液的制浆工艺及其黑液的
回用处理方法

[57]摘要

本发明涉及一种不产生浓黑液的制浆方法及其黑液的
处理技术。其具体方法是弱化传统蒸煮工艺条件，将
碱用量降到3~5%，温度降至100℃左右，草料经蒸煮
后再辅以机械粉碎，使纤维素与木质素及碳水化合物充分
分离并得到合格纸浆。蒸煮黑液全部回用，经多次回用
后的浓黑液可用物化法分离木质素，滤液经配药后再泵入
蒸球回用。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、本发明涉及一种无黑液排放制浆工艺及其黑液的回用处理方法，其特征在于，弱化草浆蒸煮条件，浆料蒸后再辅以机械粉碎，制得草料化学机械浆，蒸煮液进行多次回用，在必要时用物化法对浓黑液进行脱木素处理，滤后清液再回用，以实现纸浆的低污染和低成本生产。

2、根据权利要求1，其特征在于经弱化后的草浆蒸煮条件如下：

- (1)氢氧化钠或亚硫酸盐的用量占绝干原料的3~10%，最佳为3~6%，同时适当加入蒸煮助剂；
- (2)蒸煮温度70℃~120℃，最佳100℃左右；
- (3)蒸煮时间2~6小时，最佳4小时左右；
- (4)液比3:1~6:1，如用蒸球蒸浆，液比取下限，用立式蒸煮锅或蒸煮池蒸浆，液比可大一些。

3、根据权利要求1，其特征在于，草料蒸后用锤片或刀片粉碎机进行碎浆，对草料进行粉碎、撕裂、分离，使纤维素与木素及碳水化合物、无机盐分离，有必要时还可辅以磨浆工序；

4、根据权利要求1，其特征在于蒸后浆料先用专用机械挤出黑液达70%~90%，黑液经配碱配药后全部回用于浸泡草料或直接泵入蒸球蒸锅；

5、根据权利要求1，其特征在于回用黑液的浓度用投加絮凝剂的办法加以控制，投药比如下：

石 灰	3~6%
硫酸亚铁	0.5~1%
硫 酸 镁	1~3%
盐 卤	0.2~0.5%
高分子絮凝剂	50~100PPM

投药搅拌后用板框压滤机分离出木素滤渣，清液经配碱配药后泵回蒸球回用，滤渣可与煤混合燃烧，也可用磷酸中和制得钙镁磷有机农肥。

一种不排放浓黑液的制浆工艺 及其黑液的回用处理方法

本发明涉及一种包括稻草、麦草、芦苇、蓑草等非木材纸浆的化学机械生产工艺及其黑液的回用处理方法。

用非木材原料造纸，传统的方法主要有化学法和半化学法。

所谓化学法，是指用氢氧化钠作腐蚀剂，在高温高压下使草类原料中的纤维素，半纤维素与木素及其他有机物和无机物分离。化学浆纤维纯度高，纸浆中含木素及糖类较少，但出浆率低。以中国北方的麦秸为原料的造纸厂为例，绝干麦秸与绝干浆的比例为2.8:1，即出浆率为38%。

半化学法是用亚硫酸或亚硫酸盐在酸性、中性或碱性条件下对植物原料进行腐蚀。与化学法的区别在于，在半化学法的条件下，从植物原料中所溶出的木素及其他有机物较化学法少，因此留在纸浆中的非纤维成份较多，因而出浆率较化学法高一些。

无论是化学制浆还是半化学制浆工艺，在高温高压蒸煮条件下，原料中的木素等非纤维素成份大量溶解到蒸煮液中而产生造纸黑液或红液。同时还有相当一部分纤维素和半纤维素溶于蒸煮液中。黑液是造纸废水的主要污染成份。黑液的固形物中木素占到50%左右，其次为淀粉，糖类、果胶等的水解物以及无机盐。化学浆黑液中一般还有接近1%浓度的有效残碱。

传统的治理黑液的方法，是将黑液蒸发浓缩，使黑液中固形物的浓度达到50%左右，然后在燃烧炉中喷雾燃烧，再用苛化法从灰烬中回收碱液。

对于草浆黑液而言，例如麦秸、芦苇、蓑草等的造纸黑液，由于其中木素、果胶、二氧化硅等成份含量较高，蒸发浓缩困难，因此浓

黑液的燃烧值相对木材黑液偏低，喷雾燃烧时易熄火，重油消耗量大，而碱回收率又偏低，一般只有50%左右。一个5-10万吨级的草浆造纸厂，上一套碱回收装置其工程投资在1亿元人民币以上。

受国家环保政策的压力和企业经济条件的约束，许多1-5万吨级的造纸厂正在探索用生化法和物化法治理黑液的道路。

生化法是先对黑液进行厌氧水解发酵处理，使其中的有机物转变成低级脂肪酸，主要是乙酸，乙酸再进一步转化为甲烷和二氧化碳气体。经厌氧处理过的黑液COD和色度均不能达标，还要经过好氧处理，好氧主要采用活性污泥法和生物膜法。由于占黑液中固形物50%左右的木素只有15%的单体可能被微生物降解，其余大部份经厌氧好氧处理后仍旧完好无损。因此用生化法治理黑液必须在某一治理工序中用酸析法或物化法去除黑液中的木素，这样一来，黑液的治理运行费仍高居不下，又无碱液可回收。

用物化法治理黑液，主要是向黑液中投加酸及无机盐或高分子絮凝剂，使木素以固态形式分离出来，经压滤后，酸性清液可与中段水混合再行生化物化处理，碱性滤液经调节碱度后可泵回蒸球回用。

物化法会产生较多的酸性或碱性木素滤渣，而目前对木素的综合利用技术和成果又未得以普及，因此，物化法治理黑液也有成本偏高和二次废渣污染问题。

综上所述，无论用现有的哪一种方法来治理黑液，都有一次性投资大，运行费用高的问题。因此，造纸黑液的治理成了制约我国中小造纸厂生存发展的一个关键因素。

从上述考虑出发，本发明提出了一种弱化蒸煮条件，使木素分阶段溶出的化学机械制浆工艺以及黑液的回用治理方法。本发明的原理阐述如下。

无论是机械制浆、化学制浆还是半化学制浆，其目的都是获得一定长度、粗度、强度和纯度的植物纤维，然后再经过漂白，添加填料而制成各种用途和档次的纸张。

对于草类造纸原料来说，例如麦草，其麦秸表面有一层角质层，要使麦秸的纤维分开，必须将这层角质层去掉，这就使得蒸煮时所加化学药剂的量要增加，蒸煮温度要提高，结果在木素及其他非纤维碳水化合物大量溶解的同时，半纤维素也大量溶解到黑液中。另外纤维素的性能也受到损害，影响纸张质量。因此用麦草、芦苇生产纸张，一般都是中低档纸，主要是书写纸。为增加纸张的强度，一般要掺入20%左右的木浆。而半纤维素正是有利于提高纸张强度的成份。因此，在利用麦秸、芦苇等草类原料制浆时，其目的应该是在不影响纸张质量的前提下，尽可能多地保留纤维素和半纤维素，以提高出浆率，降低造纸成本。

在现有的草类原料化学制浆工艺中，氢氧化钠的用量为13~16%，其费用约占纸浆(原浆)原料成本的50%。但是在蒸煮过程中，真正消耗在溶解木素上的碱只有3~4%，其余10%以上的碱被消耗来中和草类原料中的碳水化合物溶解后异变生成的有机酸。用亚硫酸盐法制浆，助剂的消耗情况与碱法类似。但是碳水化合物的水溶性比木素好得多，并不需要很强烈的蒸煮条件它们就可不断溶出进入蒸煮液和清洗漂洗水中。因此，强化蒸煮条件的首要目的是溶出木素。

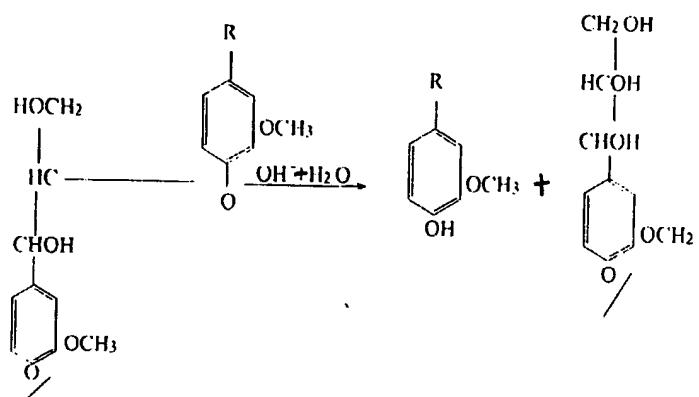
化学浆和半化学浆生产过程中产生的黑液的颜色，主要是由木素引起的。

如前所述，由于木素对厌氧微生物和好氧微生物都相当稳定，因此无论用何种方法来治理黑液污染问题，首先要考虑的是如何处理黑液中的木素。

木素是芳香族的多聚物，它的分子是有分枝的具三度空间的网络状结构分子，是无定形的。木化植物的细胞层间70%左右是木素，它作为细胞间的粘结物和细胞壁的填充物，使植物具有刚性。木素与半纤维素间存在着化学键的联接。因此，要将木素从植物原料中分离出来，必然要引起木素分子量的降低，破坏木素与半纤维素间存在的化学键的联接。为此，我们必须了解木素以下几点基本特性：

1、木素的颜色随分离方法不同而异，分离方法愈缓和则颜色愈浅。木素本身的颜色为白色或浅黄褐色，在蒸煮制浆的过程中则转变为深褐色、黑色和红色。

2、木素本身不溶于水，只有在木素水解、裂解而异变后才能溶于水中。木素在碱性条件下可产生碱性水解和碱性裂解：



上式为木素碱性裂解的模型，不断裂解的结果使木素裂断为非常小的碎片，而且每次降解都产生一个新的酚羟基，增加了木素碎片的溶解度。

木素与氢氧化钠蒸煮液作用，主要的反应是：

(1) β - 烷基 - 芳基醚的碱性水解，使木素分子减小，并引入新酚基使木素分子溶于溶液。

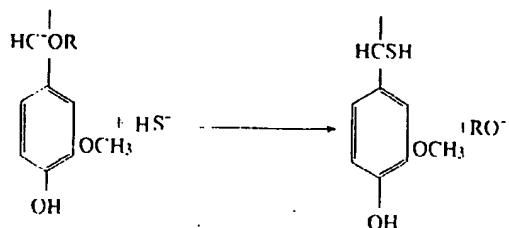
(2) 在高温高碱度下， α - 烷基醚也可以水解。

(3) 脱甲氧基生成甲醇，并增加了木素分子中的羟基。

(4) 部份地氧化而生成羟基，也有利于木素的溶解。

3、与此同时，在碱性条件下，木素也会发生缩合反应，即由小分子而变成大分子。缩合木素只有在更高温度下才能被碱性水解溶出。

4、木素除了具有碱溶的特点外，还可与 Na_2S 反应生成含硫木素而溶出。



α 位引入 SH^- 后，使木素分子中的 β -芳基醚键断裂而使木素分子撕裂成碎片，有利于木素的溶出。同时含硫木素不发生缩合反应，可有效地防止木素缩合。缩合木素由于分子量增大而难于溶出，而且缩合木素颜色变深。黑液的深色主要是由缩合木素造成的。

5、木素可与氯发生促溶反应

氯与木素作用，通过取代、水解作用使木素溶解，并产生较多的酚羟基使木素易于溶于水中。

6、木素的氧化反应

木素除能用次氯酸盐使之溶出外，工业生产上还有一系列的氧化剂可与木素作用，使之氧化裂解为木素碎片溶出，或破坏木素中产生颜色的基团，而达到漂白纸浆的目的。

7、木素在较高温度下($70\sim 110^\circ\text{C}$)出现软化和粘性增加现象。

根据对木素性质的分析可知，如果弱化蒸煮条件，则黑液中溶解木素的颜色可以变浅；加入助剂，可以阻止木素缩合反应的发生，黑液颜色同样可因缩合木素的减少而变浅。由于木素可与氯及其他氧化剂反应，可以有目的地让一部份木素在漂白阶段溶出。

根据以上分析，本发明提出一种弱化制浆蒸煮条件，直接回用蒸

煮浓液，增加机械碎浆磨浆工序的制浆工艺和黑液的回用处理方法。

本发明是通过下述步骤来实现的。

1、弱化蒸煮条件

a. 无论是碱法制浆还是亚硫酸盐法制浆，其化学药品的用量占到绝干原料重量的10~16%。在本发明的方法中，烧碱或亚硫酸盐等化学药量的下限可降至3~5%。根据纸浆所造纸张的用途和要求不同，蒸煮时氢氧化钠或亚硫酸盐的用量占草料绝干重量百分比可在3-10%间变化。

b. 蒸煮温度可从150℃左右降至70~120℃，压力也随之下降。

2、增加粉碎磨浆工序

在低浓度化学药剂和相对较低的温度压力条件下，浆料中的木素及其他碳水化合物均处于半溶解状态，即处于似溶而非溶的状态。所谓半溶解状态是指木素虽已大部份被水解氧化而变成了可溶性钠盐，但由于非木素碳水化合物因蒸煮条件改变而处于被“煮熟”状态将木素钠盐胶着在纤维束上，此时的纤维虽在微观状态上被相互分离，由于连接它们的木素及碳水化合物大部未完全溶于水中，因此纤维素亦被相互胶粘和牵连着。

为将纤维素、半纤维素与木素、碳水化合物完全分开，本发明的方法在蒸煮后对草料进行碎浆湿磨。

对新法蒸煮后的草料进行碎浆湿磨，可直接使用锤片式粉碎机。因为此时草料中的纤维在化学结构上已经与木素及其他成分分开，只是被处于胶态的其他物质相互牵连而已，因此只需稍加外力即可将其撕裂分离，而不需像木材机械磨浆那样靠坚硬的尖锐突起将其从整体木材上剥离下来。

因此，使用锤片式粉碎机可以减少纤维素的损失，提高出浆率。

在蒸煮料进行粉碎湿磨的过程中，部份木素，碳水化合物和无机盐继续溶于水中，而磨浆清洗水颜色也不会变深，在后续污水处理过程中，用现有的生化法、物化法都容易使COD和色度达标。考虑到木素在70~110℃时有软化和粘性增加的特性，适当提高碎浆时的温度有

利于纤维素的分离。

3、蒸煮黑液全部回用

如前所述，随着纸浆用途和后续处理条件的不同，蒸煮药液浓度、温度、压力、时间等因素均可在更大幅度内变化。在相对弱化的蒸煮条件下所产生的蒸浆，经挤压后能获得70~90%的黑液，其余10~30%被蒸浆带入碎磨浆工序。经黑液挤出的浓黑液可用来对草料进行预浸泡，也可直接泵回蒸球重复蒸煮。

用传统的蒸煮工艺产生的黑液，当回用黑液超过40%后对纸浆的颜色就会造成影响，给漂白带来困难。

本发明所提出的方法，当氢氧化钠投加量在3~5%的范围时，经多次重复使用的蒸煮黑液其美浓度均在6左右，对纸浆颜色基本没有影响。

当黑液的波美浓度超过6以后，可以用物化法去掉其中的部分木素、碳水化合物以及无机盐，使黑液波美浓度下降重复使用。

4、适当增加漂白氧化剂用量，使漂白浆的木素含量达到造纸标准要求。

制取漂白浆时，氧化剂使纸浆中的残留木素进一步分解而溶入水中，以使纸浆成纸后达到所需的白度。由于新工艺在蒸煮时和粉碎时溶出的木素相对传统工艺要少，因此，在漂白时应适当增加氧化剂用量，但试验表明纸浆总成本仍远低于传统工艺。

如前所述，利用本发明所提出的弱化草浆蒸煮条件的方法，可使草料中的木素及碳水化合物、无机盐等处于溶解和半溶解状态，纤维素之间的化学键力转变为机械胶着力，然后利用碎浆磨浆机的机械力使浆料中的纤维束撕裂粉碎，得到符合造纸及其他用途要求的粗浆。由于蒸煮条件的弱化，木素的缩合趋势减弱，木素颜色相对较浅，蒸煮时的溶出物减少，黑液的有机物浓度和色度均显著下降，为黑液反复回用创造了条件。

在本发明所提出的制浆工艺过程中产生的稀黑液和中段水，由于

其中的缩合木素较少，颜色较浅，因此无论是用生化法还是物化法都可以较容易地使之达标排放。

黑液的回用率为70%~90%，在回用蒸煮时老黑液中的木素及碳水化合物会更容易地被进一步氧化分解而转变为二氧化碳等气体形式排出。因此，利用回用黑液蒸浆，黑液中的有机物并不是成倍地增加，试验表明，回用一次，黑液的波美比重增加1-2度，但是随着蒸煮条件的强化，回用黑液中有机物的浓度会增加较快。

利用本发明所提出的弱化蒸煮条件，增加机械粉碎的方法制浆，由于黑液可以多次回用，可以明显地得到以下效果：

- 1、减少了化学药品如氢氧化钠和亚硫酸盐的用量，使得造纸成本下降；
- 2、提高了出浆率，以平均提高10%计，则纸张产量亦提高10%；
- 3、由于黑液多次回用，使污水治理费用大幅下降；
- 4、由于蒸煮过程中缩合木素减少，木素颜色变浅为中段水的治理带来方便；
- 5、漂白时增加氧化剂和适当延长漂白时间使漂白或本略有增加，但总成本仍有大幅下降。

本发明目的之一的草料制浆工艺条件如下：

1、蒸煮条件

氢氧化钠或亚硫酸盐	3~10%
助剂A	0.05~0.1%
助剂B	0.5~1%
温度	70℃~120℃
工作压力	常压~3kg/cm ²
液比	3~6:1
时间	2~6h

上述蒸煮条件中蒸煮速率与时间的乘积为一常数，即所谓H因子，也就是说药品用量、蒸煮温度和蒸煮时间在一个总量内为三个可变因子。

2、磨浆条件

先用粉碎机碎浆，有必要时再进行二次磨浆，碎浆磨浆温度：室温至100℃。

本发明目的之二的蒸浆黑液回用治理方法如下：

当黑液波美比重超过8°以上时，可用物化法处理黑液，本发明提出的絮凝剂配方及应用方法如下：

(1)絮凝剂配方1号

石灰(生石灰熟石灰或电石渣均可) 2~6%

硫酸亚铁 0.05 ~ 0.2%

硫酸镁 0.2~0.5%

盐卤或氯化钙 0.05~0.1%

高分子絮凝剂 50~100PPM

(2)应用方法

先将黑液中加石灰乳，充分搅拌，然后分别加入硫酸亚铁、硫酸镁、盐卤或氯化钙的饱和水溶液，充分搅拌，最后加入浓度为1%的聚丙烯酰胺水溶液，搅拌、沉清，用压滤机过滤，清液可继续回用，也可进入中段水处理，滤渣可与煤混合燃烧，也可用磷酸中和后作有机钙镁磷肥。

本发明的实施例如下：

1、利用麦秸生产化学机械浆

a. 原料

干麦秸 1000kg

氢氧化钠 10kg

蒸煮助剂A 0.1kg

蒸煮助剂B 10kg

水 5000kg

b. 蒸煮条件

温度 110℃

时间 4小时

c. 碎浆：普通锤片式粉碎机

d. 纸浆：出浆率50%，即折合绝干浆500kg，漂白加工成书写纸白度80度，其他指标均合格。

e. 黑液：一次蒸煮黑液波美度5°，回用6次后为7°。黑液PH值8。

2、利用芦苇制浆

a. 原料 千芦苇 60克
氢氧化钠 6克
助剂A 0.05%
助剂B 0.1%
水 300毫升

b. 蒸煮条件：

温度 110～120℃
时间 4小时

c. 磨浆：家用豆浆机

d. 纸浆：出浆率50%，漂后纸样白度75°（未加增白剂）。

e. 黑液：PH值7.5，波美浓度5°，回用6次后为10°。

3、芦苇浆黑液处理

多次回用黑液波美度8°，按下述配方加入黑液脱木素剂：

石灰 3%
硫酸亚铁 0.5%
硫酸镁 2%
盐卤 0.5%

高分子絮凝剂100PPM

经搅拌后木素及部分碳水化合物絮凝析出过滤后清液波美比重1°，
PH11，全部回用，滤渣与煤混合燃烧。